

**DIARYLETHANE-BASED COMPOUND HAVING ETHYNYL GROUP**

Patent Number: JP9071585  
Publication date: 1997-03-18  
Inventor(s): KABASAWA MAKOTO; ISHIKAWA ATSUSHI; BABASAKI MITSUE; KOBAYASHI TATSUYA; HORIKAWA YUKIO  
Applicant(s):: KANEBO LTD  
Requested Patent: ☐ JP9071585  
Application Number: JP19960026183 19960118  
Priority Number (s):  
IPC Classification: C07D409/08 ; C07D333/08 ; C07D333/54 ; C07F7/12 ; C09K9/02 ; G03C1/73  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a new compound, excellent in thermal stability, moisture resistance and sensitivity, having photochromism good in repetitive durability of coloring and decoloring and useful as a reversible optical material such as an optical recording material, a copying material, a masking material for superresolution or an optical modulating element material.  
**SOLUTION:** This compound of formula I [(n) is 2-5; A is formula II (R1 is an alkyl; R2 is H or an alkyl; R3 is H, an alkyl, phenyl, etc.), etc.; B is formula II, III (R4 and R5 are each R1 ; R6 is H, an alkyl, cyano, etc.; R7 to R9 are each H), etc.], e.g. 1-(3-(2,4-dimethyl-5-(2-(4-methoxyphenyl)ethynyl)thienyl))-2-(3-(1, 2-dimethyl-5-methoxyindolyl))-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopentane. The compound of formula I is obtained by simultaneously reacting a compound of formula IV with aryl-lithium derivatives ALi and BLi.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-71585

(43) 公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 409/08	2 0 9		C 0 7 D 409/08	2 0 9
333/08			333/08	
333/54			333/54	
C 0 7 F 7/12			C 0 7 F 7/12	V
C 0 9 K 9/02			C 0 9 K 9/02	B
審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 30 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平8-26183	(71) 出願人	000000952 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田五丁目17番4号
(22) 出願日	平成8年(1996)1月18日	(72) 発明者	桃澤 誠 大阪府吹田市山田西3丁目13番1号
(31) 優先権主張番号	特願平7-184841	(72) 発明者	石川 篤 大阪市西淀川区佃5丁目12番5-805号
(32) 優先日	平7(1995)6月27日	(72) 発明者	馬場崎 三枝 大阪府大阪市淀川区新高2丁目4番25号 840
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	小林 立也 大阪府大阪市旭区赤川1丁目7番16号909
		(72) 発明者	堀川 幸雄 大阪府松原市栄垣1丁目27番12号

(54) 【発明の名称】 エチニル基を有するジアリールエテン系化合物

(57) 【要約】

ことができる。

【構成】下記一般式(1)にて示されるエチニル基を有するジアリールエテン系化合物。

【化1】



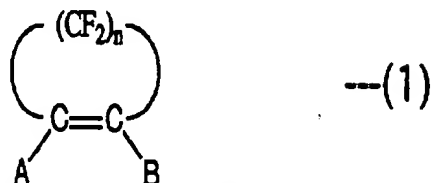
(但し、式中nは2～5の整数を表し、Aは5-エチニル-3-チエニル基、または6-エチニル-3-ベンゾチエニル基を表し、Bは5-エチニル-3-チエニル基、インドリル基、チエニル基、6-エチニル-3-ベンゾチエニル基を表す。)

【効果】熱安定性、耐湿性、感度に優れ、かつ着消色の繰り返し耐久性の良好なフォトリソミック性を有する、性能の優れた光記録材料、複写材料、超解像用マスクング材料、光変調素子材料等の可逆的光学材料などを行う

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)にて示されるジアリールエテン系化合物。

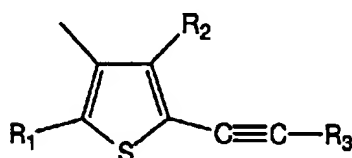
【化1】



---(1)

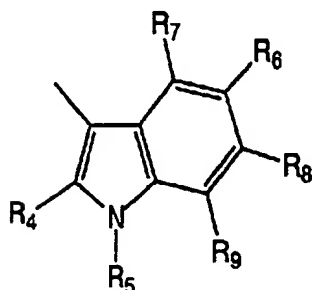
(但し、式中nは2～5の整数を表し、Aは一般式(2)または(5)を、Bは一般式(2)、(3)、(4)または、(5)のいずれか1つを表す。)

【化2】



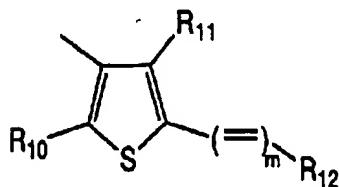
---(2)

【化3】



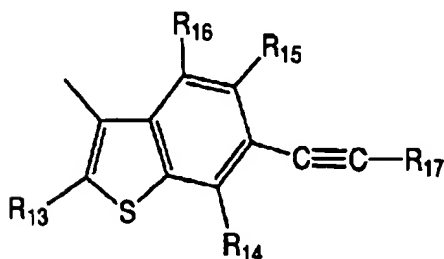
---(3)

【化4】



---(4)

【化5】



---(5)

(R1、R4、R5、R10、R13はアルキル基を、R2、R11は水素原子あるいはアルキル基を、R3、R12、R17は水素原子、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基、シアノフェニル基、ジアルキルアミノフェニル基、または置換あるいは未置換のチエニル基、インドリル基、ベンゾチエニル基、ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基等のヘテロ環を表す。mは1または2の整数、R6は水素原

子、アルキル基、ジアルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基またはアルコキシ基を、R7～R9、R14～R16は水素原子を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なジアリールエテン系化合物に係り、更に詳細にはフォトクロミック性を有し光記録材料、複写材料、調光材料、超解像用マスキング用材料、光変調素子材料等の可逆型光学材料に好適なジアリールエテン系化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】 光照射により可逆的に色相変化する、いわゆるフォトクロミック化合物は古くから知られており、これらを利用した記録・記憶材料、複写材料、調光材料、マスキング用材料、光量計、あるいは表示材料等の可逆型光学材料が種々提案されている。

【0003】 これらフォトクロミック化合物としては、例えばベンゾスピロピラン類、ナフトオキサジン類、フルギド類、ジアゾ化合物類、あるいはジアリールエテン類等の化合物が提案されている。

【0004】 近年、このようなフォトクロミック化合物を可逆的な光学材料として利用すべく、精力的に研究がなされているが、この分野へ応用するためには次の様な基本性能が要求される。すなわち、着色消色両状態の安定性、繰り返し耐久性、高い感度(含む半導体レーザー感受性)等である。

【0005】 ところが、現在知られているフォトクロミック化合物の多くは、着色状態または消色状態のどちらか一方が熱的に不安定であり、室温に於ても、数時間以内により安定な状態に戻るため、記録の安定性が確保できないという欠点を有している。

【0006】 これらの中で、光照射による二つの状態が熱的に比較的安定である化合物として、フルギド類やジアリールエテン類が知られているが、安定性が未だ不十分である、繰り返し耐久性が劣っている、感度(分子吸光係数、反応速度および半導体レーザー感受性)が小さい等といった欠点のいずれかを有しており、未だ全ての性能を満足するフォトクロミック化合物が得られていないのが実情である。

【0007】

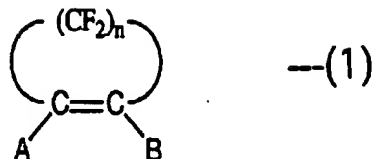
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような課題に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、着色状態の熱安定性、繰り返し耐久性、感度(分子吸光係数、反応速度および半導体レーザー感受性)等、フォトクロミック材料として優れた性能を有する、新規ジアリールエテン系化合物を提供するにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上述の目的は、下記一般式(1)にて示されるジアリールエテン系化合物により達成される。

【0009】

【化6】



【0010】（但し式中n、A、Bは前記と同じ。）

【0011】次に本発明を詳しく説明する。本発明のジアリールエテン系化合物は、前記一般式（1）で示されるものであり、nは2～5の整数で、二重結合と共同して4～7員環の環状構造を有する。中でもnが3または4である5または6員環構造が特に好ましいフォトクロミック特性を示す。

【0012】Aは前記一般式（2）で示される5-エチニル-3-チエニル基、または前記一般式（5）で示される6-エチニル-3-ベンゾチエニル基を表す。R<sub>1</sub>、R<sub>13</sub>はアルキル基、R<sub>2</sub>は水素原子あるいはアルキル基を表すが、該アルキル基はメチル、エチル、プロピル基といった低級アルキル基が好ましい。R<sub>3</sub>、R<sub>17</sub>は水素原子、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基、シアノフェニル基、ジアルキルアミノフェニル基、または置換あるいは未置換のチエニル基、インドリル基、ベンゾチエニル基、ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基等のヘテロ環を表すが、化合物の吸収波長を半導体レーザー発振波長域まで長波長化するためには、アルコキシフェニル基またはジアルキルアミノフェニル基であることがより好ましい。R<sub>14</sub>～R<sub>16</sub>は水素原子を表す。

【0013】Bは前記一般式（2）で示される5-エチニル-3-チエニル基、前記一般式（3）で示されるインドリル基、前記一般式（4）で示されるチエニル基、または前記一般式（5）で示される6-エチニル-3-ベンゾチエニル基を表す。mは1～2の整数を表し、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>10</sub>はアルキル基を、R<sub>11</sub>は水素原子あるいはアルキル基を表すが、該アルキル基はメチル、エチル、プロピル基といった低級アルキル基が好ましい。R<sub>6</sub>は水素原子、アルキル基、ジアルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基またはアルコキシ基を表すが、化合物の吸収波長を半導体レーザー発振波長域まで長波長化するためには、アルコキシ基またはジアルキルアミノ基であることが好ましい。また、R<sub>7</sub>～R<sub>9</sub>は水素原子を、R<sub>12</sub>は水素原子、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基、シアノフェニル基、ジアルキルアミノフェニル基、または置換あるいは未置換のチエニル基、インドリル基、ベンゾチエニル基、ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基等のヘテロ環を表す。R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>、R<sub>13</sub>～R<sub>17</sub>は前記と同じである。

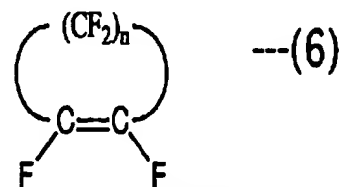
【0014】本発明のジアリールエテン系化合物は、公

知の方法から適宜選択して製造することができるが、例えば次の様な方法で製造できる。

【0015】すなわち、第1番目は、下記一般式（6）で表される化合物とアリールリチウム誘導体ALiおよびBLi（A、Bは前記と同じ。）を同時に反応させる方法である。

【0016】

【化7】

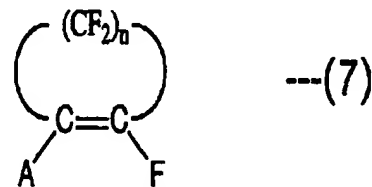


【0017】（nは2～5の整数）

【0018】第2番目は、下記一般式（7）で示されるようにALiのみを反応させて一つのアリール基を導入したモノアリールエテン誘導体とし、次に、もう一つのアリールリチウム誘導体BLiと反応させる逐次反応方法である。

【0019】

【化8】

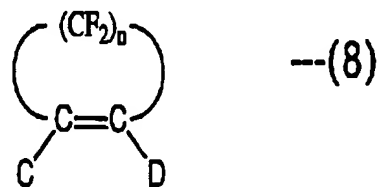


【0020】（但し、式中n、Aは前記と同じ。）

【0021】第3番目は、前記一般式（6）（nは2～5の整数）とアリールリチウム誘導体CLiおよびDLiを同時に反応させ下記一般式（8）で示されるジアリールエテン誘導体とした後保護基であるトリアルキルシリル基を、水素、アルキル基、置換または未置換のフェニル基、あるいは置換または未置換のヘテロ環化合物と置き換える方法である。

【0022】

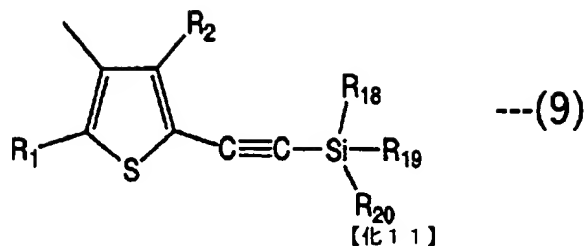
【化9】



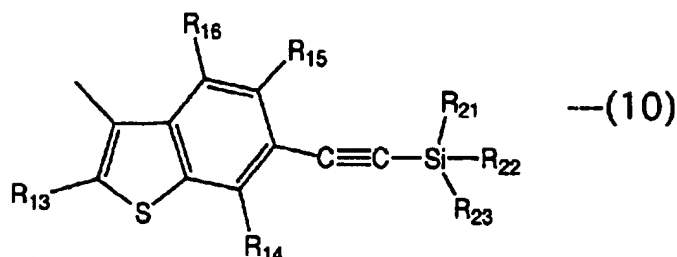
【0023】（Cは下記一般式（9）、または下記一般式（10）を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>18</sub>～R<sub>23</sub>はアルキル基、R<sub>2</sub>は水素原子あるいはアルキル基を表し、R<sub>14</sub>～R<sub>16</sub>は水素原子を表す。Dは下記一般式（9）、下記一般式（10）、前記一般式（3）で示されるインドリル基、または前記一般式（4）で示されるチエニル基のいずれか1つを表し、m、R<sub>4</sub>～R<sub>12</sub>は前記と同じである。）

【0024】

【化10】

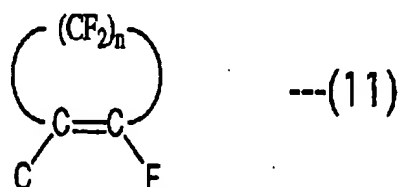


【0025】



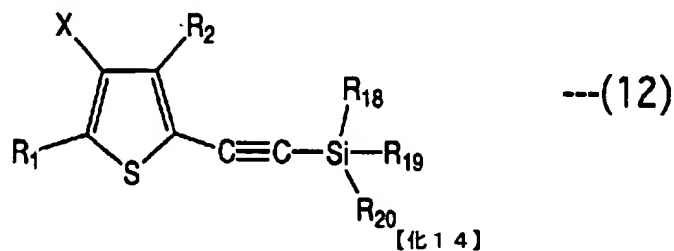
【0026】第4番目は、下記一般式(11)で示されるようにC≡Cのみを反応させて一つのアリール基を導入したモノアリールエテン誘導体とし、次に、もう一つのアリールリチウム誘導体DLi(Dは前記に同じ。)と反応させジアリールエテン誘導体とした後保護基であるトリアルキルシリル基を、水素、アルキル基、置換または未置換のフェニル基、あるいは置換または未置換のヘテロ環化合物と置き換える方法である。

【0027】  
【化12】

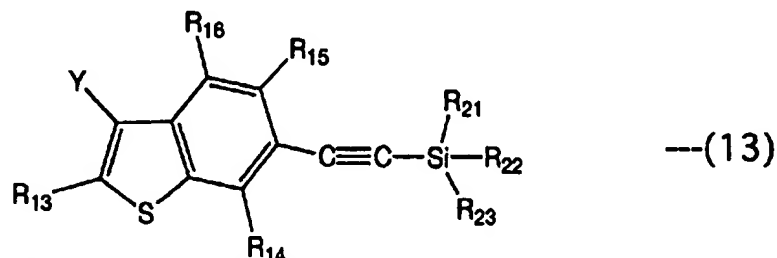


【0028】(但し、式中n, Cは前記に同じ。)

【0029】上記一般式(2)または(5)に於いてR



【0032】



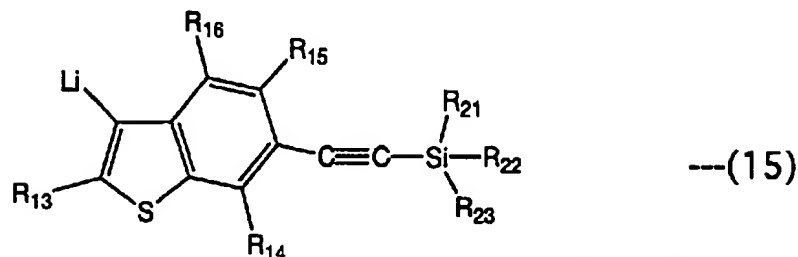
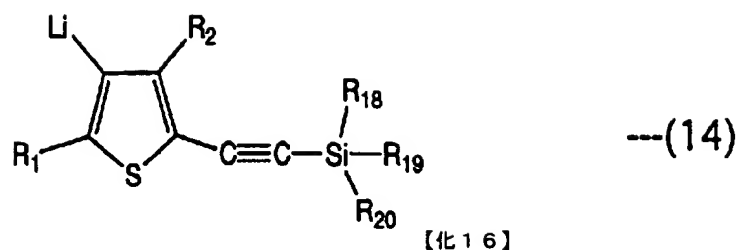
【0033】(但し、式中X, Yは臭素原子またはヨウ素原子を表し、R1, R2, R13 ~ R16, R18 ~ R23は前記に同じ。)

3、またはR17が水素またはアルキル基の場合には第2番目の方法が、又R3、またはR17がその他の置換または未置換のアリール基の場合には第4番目の方法が各段階の収率および中間体の汎用性から、好ましい。

【0030】次に、好適な製造方法の一例を挙げると次の通りである。まず、下記一般式(12)で示されるハロゲン化チオフェン誘導体、または下記一般式(13)で示されるハロゲン化ベンゾチオフェン誘導体を反応温度-45~-120℃で、好ましくは-70~-110℃で、アルキルリチウムまたは、リチウムジアルキルアミド等のリチオ化剤と反応させ、3位のハロゲン原子をリチウムに置換した一般式(14)、または一般式(15)で示されるリチオ化チオフェン誘導体、またはリチオ化ベンゾチオフェン誘導体とする。

【0031】  
【化13】

【0034】  
【化15】



【0036】（但し、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_{13} \sim \text{R}_{16}$ 、 $\text{R}_{18} \sim \text{R}_{23}$ は前記に同じ。）

【0037】溶媒としては、テトラヒドロフランやジエチルエーテル等のエーテル系溶媒が好ましく用いられるが、低温での溶媒凝固を防ぐために、 $n$ -ヘキサン、 $n$ -ペンタン等の低級アルカン類を混合してもよい。

【0038】リチオ化剤のアルキルリチウム、リチウムジアルキルアミドとしては、 $n$ -ブチルリチウム、 $t$ -ブチルリチウム、メチルリチウム、フェニルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムジシクロヘキシルアミド等が挙げられるが、 $n$ -ブチルリチウムのヘキサン溶液が好適に用いられる。リチオ化剤の量は、ハロゲン化チオフェン誘導体、またはハロゲン化ベンゾチオフェン誘導体の総量に対して1.0～1.2倍モル使用するのが好ましい。

【0039】反応時間は通常20分～3時間で、好ましくは30分～2時間である。

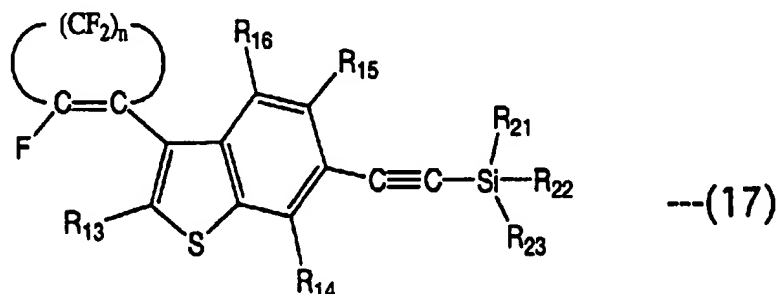
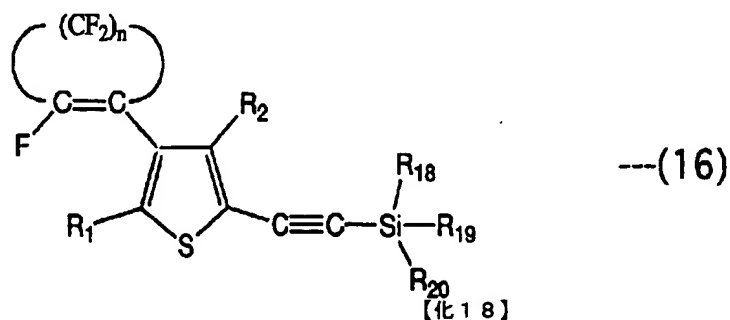
【0040】次に、生成したリチオ化チオフェン誘導体、またはリチオ化ベンゾチオフェン誘導体に、前記一般式(6)で示されるパーフルオロシクロアルケン誘導体を添加するが、使用するパーフルオロシクロアルケン誘導体の量は、ハロゲン化チオフェン誘導体、またはハロゲン化ベンゾチオフェン誘導体の1.0～1.5倍モル用いるのが好ましく、希釈せずに、あるいは溶媒に希釈して添加することができる。

【0041】反応温度は $-60 \sim -110^\circ\text{C}$ 、反応時間は30分～2時間が好ましい。

【0042】以上の操作により、下記一般式(16)で示されるモノチエニルエテン誘導体、または下記一般式(17)で示されるモノベンゾチエニルエテン誘導体が得られる。

【0043】

【化17】



【0045】（但し、 $n$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_{13} \sim \text{R}_{16}$ 、 $\text{R}_{18} \sim \text{R}_{23}$ は前記に同じ。）

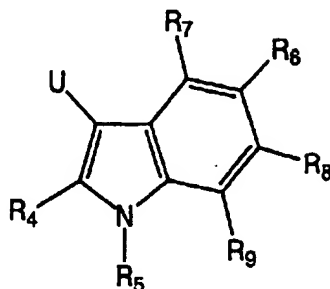
【0046】次に、上記一般式(12)、または上記一般式(13)（但し、式中 $\text{X}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_{13} \sim$

$R_{16}$ 、 $R_{18} \sim R_{23}$  は前記に同じ。) で示されるハロゲン化チオフェン誘導体、またはハロゲン化ベンゾチオフェン誘導体、あるいは下記一般式 (18)、または (19) で示されるハロゲン化アリール誘導体のうちいずれか一つを前記と同じ方法でリチオ化物とし、これに前述

のモノチエニルエテン誘導体のテトラヒドロフラン溶液を添加する。

【0047】

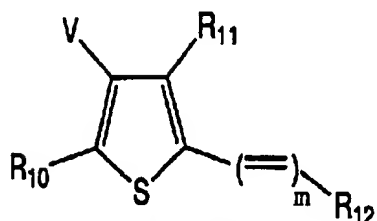
【化19】



---(18)

【0048】

【化20】



---(19)

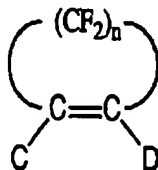
【0049】 (但し、式中U、Vは臭素原子または、ヨウ素原子を表し、m、 $R_4 \sim R_{12}$  は前記に同じ。)

【0050】 使用するモノチエニルエテン誘導体の量は各々ハロゲン化誘導体の0.8~1.2倍モル用いるのが好ましい。このときの反応温度は-60~-110℃、反応時間は30分~2時間が好ましい。

【0051】 かくして得られた下記一般式 (20) (但しC、Dは上記に同じ。) で示されるジアリールエテン誘導体の保護基であるトリアルキルシリル基をメタノール、エタノール等のアルコール中でアルカリ金属アルコキシドと反応させて下記一般式 (21) で示されるジアリールエテン誘導体とする。

【0052】

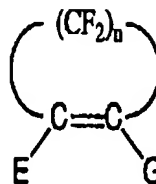
【化21】



---(20)

【0053】

【化22】

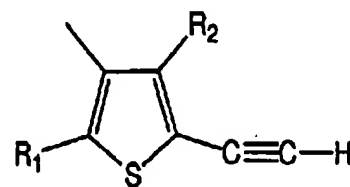


---(21)

【0054】 (但し、Eは下記一般式 (22)、または下記一般式 (23) を示し、Gは下記一般式 (22)、(23)、(24) あるいは (25) を示す。)

【0055】

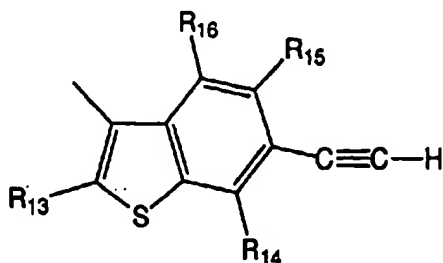
【化23】



---(22)

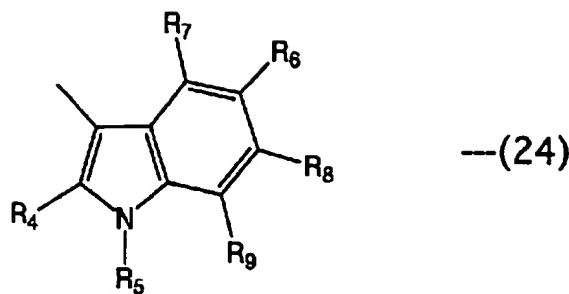
【0056】

【化24】

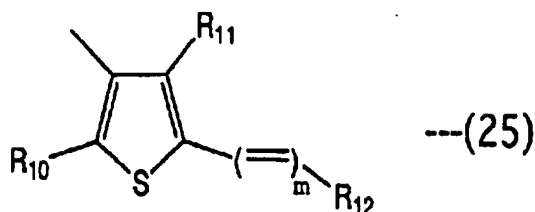


---(23)

【0057】  
【化25】



【0058】  
【化26】



(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>～R<sub>16</sub>、mは前記に同じ。)

【0059】使用するアルカリ金属アルコキシドとしては、ナトリウム、カリウム、リチウムのメトキシド、あるいはエトキシドが好ましく、使用する量は含有するトリアルキルシリル基の1.0～2.5倍モル用いるのが好ましい。

【0060】このときの反応はリフラックス温度で、反応時間は1～5時間が好ましい。

【0061】トリアルキルシリル基を脱離させる別の方法としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等の有機溶媒中でテトラアルキルアンモニウムフルオリドと反応させる方法もある。このとき用いるテトラアルキルアンモニウムフルオリドの量は含有するトリアルキルシリル基の1.0～2.5倍モル用いるのが好ましく、温度は室温で、反応時間は10～60分が好ましい。

【0062】かくして得られた前記一般式(21)で示されるジアリールエテン誘導体と下記一般式(26)、または下記一般式(27)で示されるアリールハライドとを非プロトン性極性溶媒中触媒の存在下カップリングを行い、目的とする前記一般式(1)で示されるジアリールエテン系化合物を得る。

【0063】

【化27】



【0065】(W、Zは臭素あるいはヨウ素を示し、R<sub>3</sub>、R<sub>17</sub>は前記に同じ。)

【0066】非プロトン性極性溶媒としてはジメチルスルホキシド、またはジメチルホルムアミドが好ましい。

【0067】触媒としては、一般にアセチレン-ハロゲン化アリールのカップリング反応に用いられているものはいずれも使用でき、具体的にはNi(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、NiCl<sub>2</sub>(dppe)、NiCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)等のニッケル錯体やPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、PdCl<sub>2</sub>(dppe)、等のパラジウム錯体が好適に用いられる。ここで、dppeは1,2-ビス(ジフェニルフォスフィノ)エタンを表す。また共触媒としてヨウ化銅を併用することが好ましい。

【0068】ハロゲン化アリールの量はアセチレン基質に対して1.0～2.5倍モル、触媒の量はそれぞれ0.1～5mol%用いるのが好ましい。

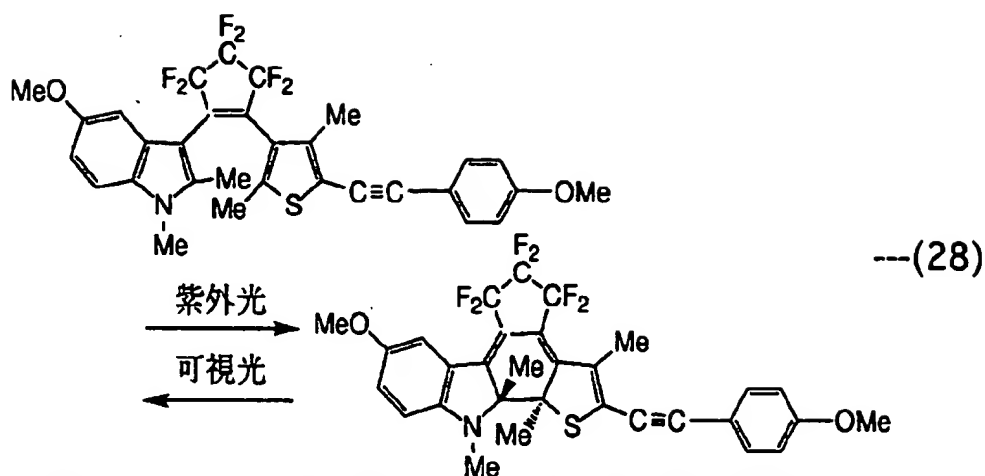
【0069】以上の方法で得られた反応物からジアリールエテン系化合物を得るには、抽出、カラムクロマトグラフ、再結晶等の方法を用いて分離、精製すればよい。

【0070】本発明のジアリールエテン系化合物は、その一例として1-(3-(2,4-ジメチル-5-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)チエニル))-2-(3-(1,2-ジメチル-5-メトキシインドリル))-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの例について説明すると、有機溶媒や樹脂バインダー等の適当な媒体中に於いて、下記(28)式のように、開環体に紫外光を照射すると、閉環体に変化して着色し、この閉環体に可視光を照射すると、元の開環体に戻り、消色する。

【0071】

【化29】





【0072】本発明のジアリールエテン系化合物を含有する記録媒体を利用した光学材料は公知の方法で容易に得ることが出来る。

【0073】例えば、本発明のジアリールエテン系化合物を公知の蒸着法により、適当な基板上に蒸着する方法や、本発明のジアリールエテン化合物を、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリメチルメタクリル酸樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂バインダーと共に、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、四塩化炭素、クロロホルム、セロソルブ、グライム等の溶媒に分散または溶解させて、適当な基板上に塗布する方法によって光学材料を得ることが出来る。

【0074】この様な光学材料中に於いて、本発明のジアリールエテン系化合物は、着色状態、消色状態共に熱安定性が高く、水分、酸素に対しても安定で長期間構造が変化せずに保持され、着消色の繰り返し耐久性にも優れている。又、着色状態の吸収極大波長は640nmを越え、吸収端も800nm以上であることから、670nmや780nmの発振波長を有する半導体レーザーに対する感受性を有しており、更に、その波長領域での感度が高い(大きな分子吸光係数を有する)等といった優れたフォトクロミック特性を有する為、可逆的な光学材料等に有効に使用することが出来る。

【0075】

【発明の効果】以上の様に、本発明のジアリールエテン系化合物は、熱安定性、着消色の繰り返し耐久性、半導

体レーザー感受性、感度等に優れたフォトクロミック特性を有しており、記録・記憶材料、複写材料、調光材料、超解像用マスキング用材料、光量計、表示材料、光変調素子材料等の可逆型光学材料に用いることができる。

【0076】次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

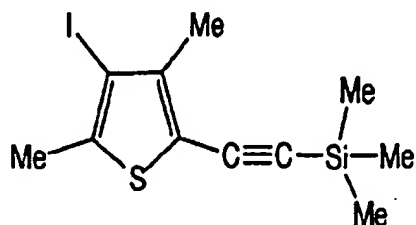
【0077】(実施例1)

1-(3-(2,4-ジメチル-5-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)チエニル))-2-(3-(1,2-ジメチル-5-メトキシインドリル))-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

【0078】a) 2,4-ジメチル-3-ヨード-5-(2-トリメチルシリルエチニル)チオフェンの製造  
容量300mlのナスフラスコに3,5-ジヨード-2,4-ジメチルチオフェン9.85g(27.1mmol)、エチニルトリメチルシラン2.66g(27.1mmol)、ヨウ化銅350mg(1.8mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィノ)パラジウム530mg(0.46mmol)、ジメチルホルムアミド130ml、トリエチルアミン25.6mlを入れ、70~80℃に加熱し、8時間攪拌した。反応後、反応液を大量の希塩酸にあげ酢酸エチルで抽出後に溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(29)の化合物4.66g(収率51.3%)を得た。

【0079】

【化30】



【0080】

分析値：

1)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  中)

$\delta$  (ppm) 2.39 (s 3H) 2.29 (s 3H)  
0.21 (s 9H)

2) MS

m/e 334 ( $\text{M}^+$ )

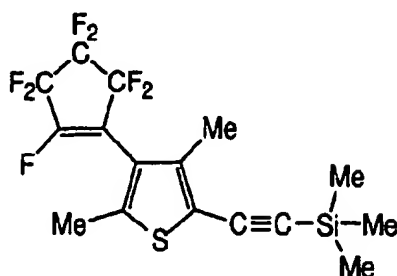
【0081】b) 1-(3-(2,4-ジメチル-5-(2-トリメチルシリルエチニル)チエニル))-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテンの製造

容量200mlの2つ口フラスコに、実施例1-a)で製造された2,4-ジメチル-3-ヨード-5-(2-トリメチルシリルエチニル)チオフェン4.66g(13.9mmol)とジエチルエーテル100mlを入れ、窒素気流下で-78℃に冷却後、n-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液)9.6ml(15.3mmol)を滴下し1時間攪拌した。次に、パーフルオロシ

クロペンテン2.9ml(20.9mmol)のジエチルエーテル溶液10mlを滴下し、1時間反応させた。反応終了後メタノール10mlを加えて反応を停止し、更に水100mlを加えた後、酢酸エチル100mlで3回抽出し、この有機層を集め、洗浄、乾燥の後、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(30)のモノアリールエテン系化合物3.96g(収率71.1%)を得た。

【0082】

【化31】



---(30)

【0083】

分析値：

1)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  中)

$\delta$  (ppm) 0.24 (s 9H) 2.15 (s 3H)  
2.32 (s 3H)

2) MS

m/e 400 ( $\text{M}^+$ )

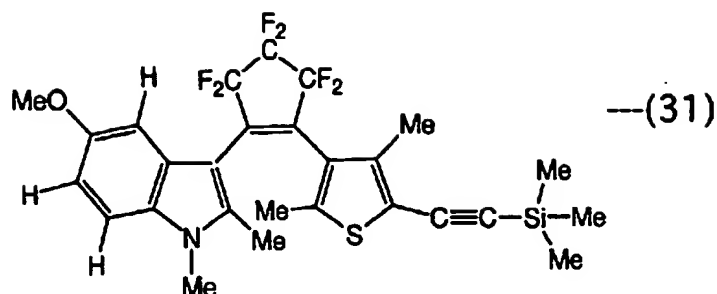
【0084】c) 1-(3-(2,4-ジメチル-5-(2-トリメチルシリルエチニル)チエニル))-2-(3-(1,2-ジメチル-5-メトキシインドリル))-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

200mlのナスフラスコに3-ブromo-1,2-ジメチル-5-メトキシインドール2.51g(9.88mmol)とテトラヒドロフラン50mlを入れ窒素気流下-78℃に冷却後、n-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液)6.8ml(10.9mmol)を滴下し1時間攪拌した。その後実施例1-b)で合成した1-(3-(2,4-ジメチル-5-(2-トリメチルシリ

ルエチニル)チエニル))-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテン 3.96g(9.88mmol)のテトラヒドロフラン溶液15mlを滴下し1時間攪拌した。反応終了後メタノール10mlを加えて反応を停止し、更に水100mlを加えた後、酢酸エチル100mlで3回抽出し、この有機層を集め、洗浄、乾燥の後、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(31)のジアリールエテン系化合物4.77g(収率86.9%)を得た。

【0085】

【化32】



【0086】

分析値：

1)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  中)

$\delta$ (ppm)	0.18 (s 9H)	2.00 (s 3H)
	2.03 (s 3H)	2.26 (s 3H)
	3.44 (s 3H)	3.79 (s 3H)
	6.70~7.30 (m 3H)	

2) MS

$m/e$  555 ( $M^+$ )

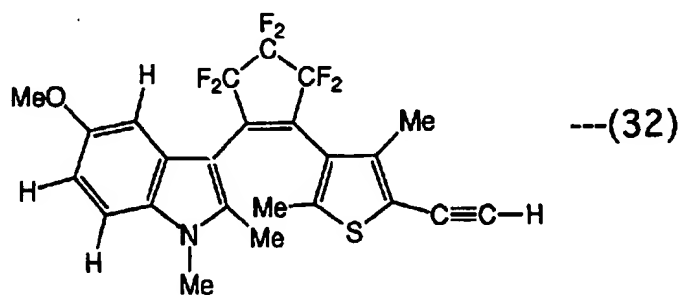
【0087】 d) 1-(3-(2,4-ジメチル-5-エチニルチエニル))-2-(3-(1,2-ジメチル-5-メトキシインドリル))-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

100mlのナスフラスコに実施例1-c)で得られた1-(2,4-ジメチル-5-(2-(トリメチルシリル)エチニル))-3-チエニル)-2-(3-(1,2-ジメチル-5-メトキシインドリル))-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテン4.77g (8.6mmol)とテトラヒドロフラン30ml

をいれ、これにテトラブチルアンモニウムフルオリドの1規定テトラヒドロフラン溶液9.0mlを0℃で滴下した。攪拌1時間後、水100mlを加え、酢酸エチル100mlで3回抽出し、この有機層を集め、洗浄、乾燥の後、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(32)のジアリールエテン系化合物2.60g (収率62.5%)を得た。

【0088】

【化33】



【0089】

分析値：

1)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  中)

$\delta$ (ppm)	1.97 (s 3H)	2.04 (s 3H)
	2.23 (s 3H)	3.30 (s 3H)
	3.75 (s 3H)	
	6.60~7.24 (m 3H)	

2) MS

$m/e$  483 ( $M^+$ )

【0090】 e) 1-(3-(2,4-ジメチル-5-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)チエニル))-2-(3-(1,2-ジメチル-5-メトキシインドリル))-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造  
20mlのナスフラスコに実施例1-d)で得られた1

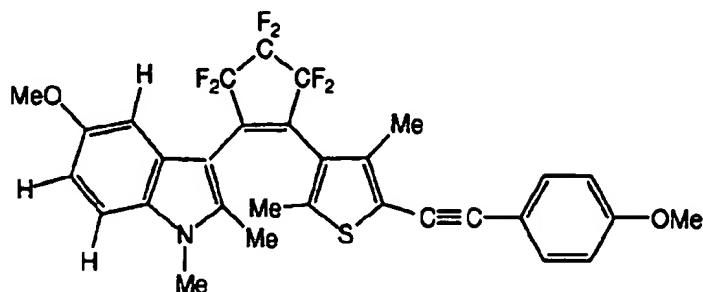
-(3-(2,4-ジメチル-5-エチニル)チエニル)-2-(3-(1,2-ジメチル-5-メトキシインドリル))-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテン483mg (1.0mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィノ)パラジウム20mg (0.017mmol)、ヨウ化銅13mg (0.06

6 mmol) 4-ヨードメトキシベンゼン 0.234 g (1.0 mmol)、ジメチルホルムアミド 5 ml、トリエチルアミン 1 ml を入れ、窒素置換後 70℃ で 1 晩攪拌した。反応後、反応液を大量の希塩酸にあげ酢酸エチルで抽出後に溶媒を減圧留去した。得られた反応生成

物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式 (33) の化合物 320 mg (収率 54.3%) を得た。

【0091】

【化34】



---(33)

【0092】

分析値:

1)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 中)

$\delta$ (ppm)	2.00 (s 3H)	2.09 (s 3H)
	2.27 (s 3H)	3.40 (s 3H)
	3.69 (s 3H)	3.78 (s 3H)
	6.65~7.56 (m 7H)	

2) MS

m/e 589 ( $\text{M}^+$ )

【0093】(実施例2)

1, 2-ビス(3-(2, 4-ジメチル-5-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)チエニル))-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

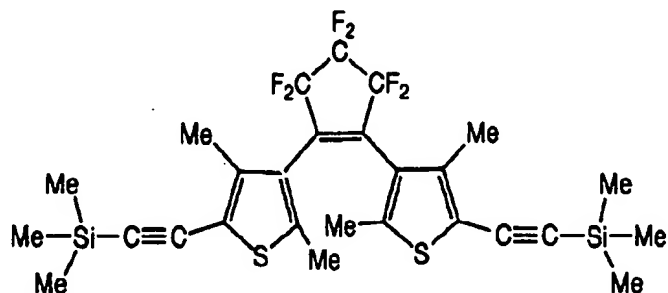
【0094】a) 1, 2-ビス(3-(2, 4-ジメチル-5-(2-トリメチルシリルエチニル)チエニル))-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

容量 10 ml の 2 つ口フラスコに、実施例 1-a) と同様にして製造された 3-ヨード-2, 4-ジメチル-5

-(2-トリメチルシリルエチニル)チオフェン 3.34 g (10.0 mmol) と実施例 1-b) と同様にして製造された 1-(3-(2, 4-ジメチル-5-(2-トリメチルシリルエチニル)チエニル))-2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘプタフルオロシクロペンテン 4.0 g (10.0 mmol) とを 実施例 1-c) と同様の方法で反応させ、下記構造式 (34) の化合物 3.71 g (収率 63.0%) を得た。

【0095】

【化35】



---(34)

【0096】分析値:

MS

m/e 588 ( $\text{M}^+$ )

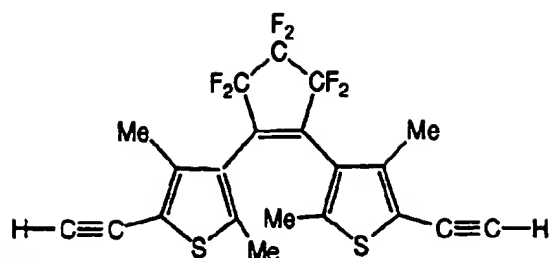
【0097】b) 1, 2-ビス(3-(2, 4-ジメチル-5-エチニル)チエニル))-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

テトラブチルアンモニウムフルオリドのテトラヒドロフラン溶液を実施例 2-a) で得られた 1, 2-ビス(3

-(2, 4-ジメチル-5-(2-トリメチルシリルエチニル)チエニル))-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン 3.71 g に対して 2 倍当量用いること以外は実施例 1-d) と同様にして、下記構造式 (35) の化合物 2.01 g (収率 72.0%) を得た。

【0098】

【化36】



---(35)

【0099】分析値：

MS

m/e 444 (M<sup>+</sup>)

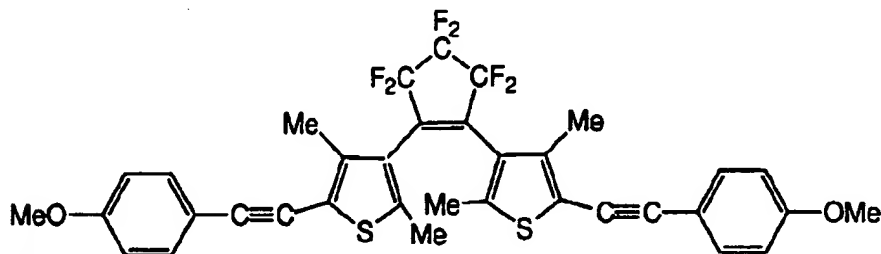
【0100】c) 1, 2-ビス (3- (2, 4-ジメチル-5- (2- (4-メトキシフェニル) エチニル) チエニル) ) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

20ml のナスフラスコに実施例 2-b) で得られた 1, 2-ビス (3- (2, 4-ジメチル-5-エチニル) チエニル) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテン 442mg (1.0mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィノ) パラジウム 40mg

(0.034mmol)、ヨウ化銅 26mg (0.122mmol) 4-ヨードメトキシベンゼン 0.468g (2.0mmol)、ジメチルホルムアミド 10ml、トリエチルアミン 2ml をいれ、窒素置換後 70℃ で 1 晩撹拌した。反応後、反応液を大量の希塩酸にかけ酢酸エチルで抽出後に溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式 (36) の化合物 316mg (収率 48.2%) を得た。

【0101】

【化 37】



---(36)

【0102】

分析値：

1) <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 中)

δ (ppm)	2.16 (s 6H)	2.28 (s 6H)
	3.77 (s 6H)	
	6.64~6.98 (d 4H)	
	7.20~7.54 (d 4H)	

2) MS

m/e 656 (M<sup>+</sup>)

【0103】(実施例 3)

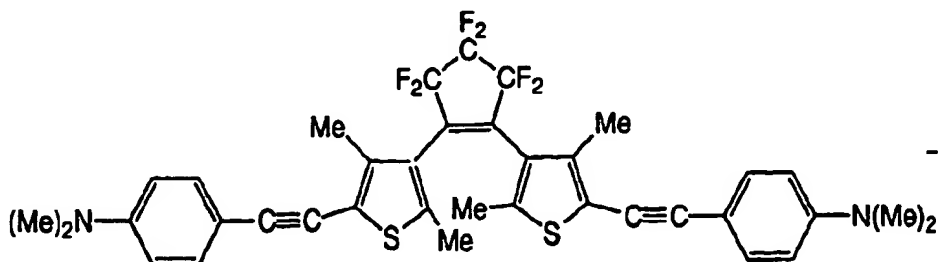
1, 2-ビス (3- (2, 4-ジメチル-5- (2- (4-ジメチルアミノフェニル) エチニル) チエニル) ) -3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

実施例 2-c) 項に於て、4-ヨードメトキシベンゼン

を用いる代わりに、4-ヨード-N, N-ジメチルアミノベンゼンを用い、同様の方法で下記構造式 (37) のジアリールエテン系化合物 274mg (収率 40.2%) を得た。

【0104】

【化 38】



---(37)

【0105】

分析値：

1)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 中)

$\delta$  (ppm) 2. 14 (s 6H) 2. 34 (s 6H)  
2. 97 (s 12H)  
6. 33~6. 82 (D 4H)  
7. 07~7. 56 (D 4H)

2) MS

m/e 682 ( $\text{M}^+$ )

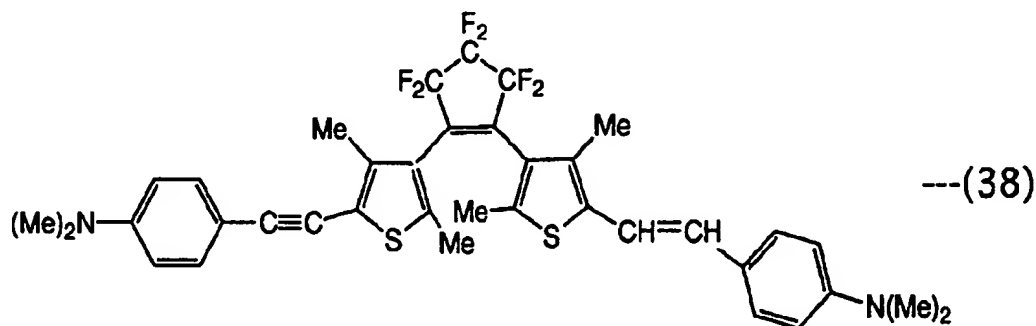
【0106】(実施例4)

1-(3-(2, 4-ジメチル-5-(2-(4-ジメチルアミノフェニル)エチニル)チエニル))-2-(3-(2, 4-ジメチル-5-(2-(4-ジメチルアミノフェニル)エチニル)チエニル))-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造  
実施例1においてc)項の3-ブロモ-1, 2-ジメチル-5-メトキシインドールの代わりに3-ブロモ-

2, 4-ジメチル-5-(2-(4-ジメチルアミノフェニル)エチニル)チオフェンを用い、且つe)項の4-ヨードメトキシベンゼンの代わりに4-ブロモジメチルアミノベンゼンを用いることによって下記構造式(38)で示されるジアリールエテン系化合物を得た。

【0107】

【化39】



【0108】

分析値:

1)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 中)

$\delta$  (ppm) 2. 08 (s 3H) 2. 10 (s 3H)  
2. 27 (s+s 6H)  
2. 93 (s 12H)  
6. 29~7. 50 (m 10H)

2) MS

m/e 684 ( $\text{M}^+$ )

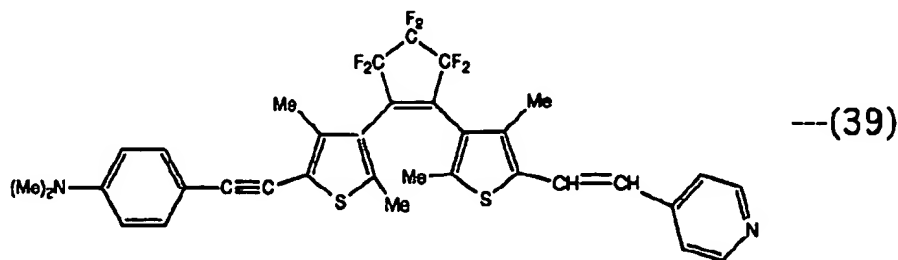
【0109】(実施例5)

1-(3-(2, 4-ジメチル-5-(2-(4-ジメチルアミノフェニル)エチニル)チエニル))-2-(3-(2, 4-ジメチル-5-(2-(4-ピリジル)エチニル)チエニル))-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造  
実施例1においてc)項の3-ブロモ-1, 2-ジメチル-5-メトキシインドールの代わりに3-ブロモ-

2, 4-ジメチル-5-(2-(4-ピリジル)エチニル)チオフェンを用い、且つe)項の4-ヨードメトキシベンゼンの代わりに4-ブロモジメチルアミノベンゼンを用いることによって下記構造式(39)で示されるジアリールエテン系化合物を得た。

【0110】

【化40】



【0111】

分析値:

1)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 中)

$\delta$  (ppm)    2. 15 (s 3H)            2. 17 (s 3H)  
                   2. 32 (s+s 6H)    2. 97 (s 6H)  
                   6. 40~7. 70 (m 10H)

2) MS

m/e    642 ( $\text{M}^+$ )

【0112】(実施例6)

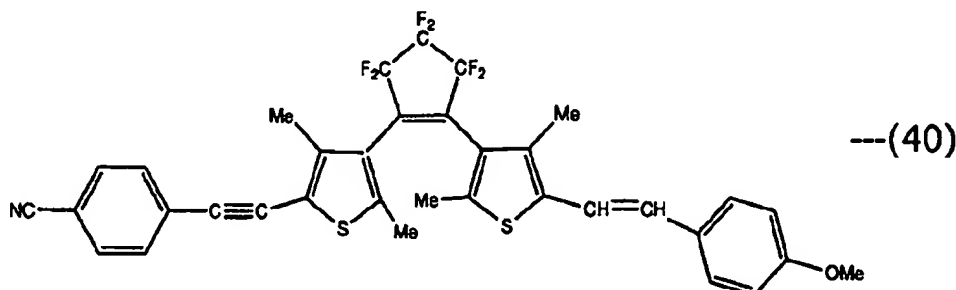
1-(3-(2, 4-ジメチル-5-(2-(4-シア  
ノフェニル)エチニル)チエニル))-2-(3-  
(2, 4-ジメチル-5-(2-(4-メトキシフェ  
ニル)エテニル)チエニル))-3, 3, 4, 4, 5, 5-  
ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

実施例1においてc)項の3-プロモ-1, 2-ジメチ  
ル-5-メトキシインドールの代わりに3-プロモ-

2, 4-ジメチル-5-(2-(4-メトキシフェ  
ニル)エテニル)チオフェンを用い、且つe)項の4-ヨ  
ードメトキシベンゼンの代わりに4-プロモ-シア  
ノベンゼンを用いることによって下記構造式(40)で  
示されるジアリールエテン系化合物を得た。

【0113】

【化41】



【0114】

分析値:

1)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 中)

$\delta$  (ppm)    2. 09 (s 3H)            2. 20 (s 3H)  
                   2. 31 (s 3H)            2. 34 (s 3H)  
                   3. 81 (s 3H)  
                   6. 43~7. 83 (m 10H)

2) MS

m/e    653 ( $\text{M}^+$ )

【0115】(実施例7)

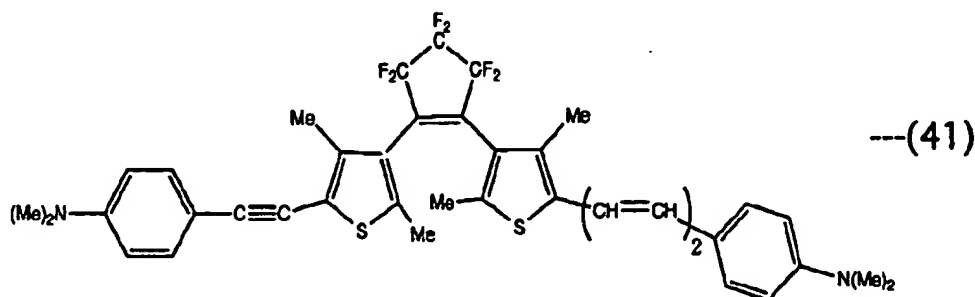
1-(3-(2, 4-ジメチル-5-(2-(4-ジメ  
チルアミノフェニル)エチニル)チエニル))-2-  
(3-(2, 4-ジメチル-5-(4-(4-ジメチル  
アミノフェニル)-1, 3-ブタジエニル)チエニ  
ル))-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシク  
ロペンテンの製造

実施例1においてc)項の3-プロモ-1, 2-ジメチ  
ル-5-メトキシインドールの代わりに3-プロモ-

2, 4-ジメチル-5-(4-(4-ジメチルアミノ  
フェニル)-1, 3-ブタジエニル)チオフェンを用い、  
且つe)項の4-ヨードメトキシベンゼンの代わりに  
4-プロモ-ジメチルアミノベンゼンを用いることによ  
って下記構造式(41)で示されるジアリールエテン系  
化合物を得た。

【0116】

【化42】



【0117】

分析値:

1)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 中)

$\delta$ (ppm)	2.03 (s 3H)	2.06 (s 3H)
	2.17 (s 3H)	2.26 (s 3H)
	2.91 (s 6H)	2.93 (s 6H)
	6.50~7.60 (m 12H)	

2) MS

$m/e$  710 ( $\text{M}^+$ )

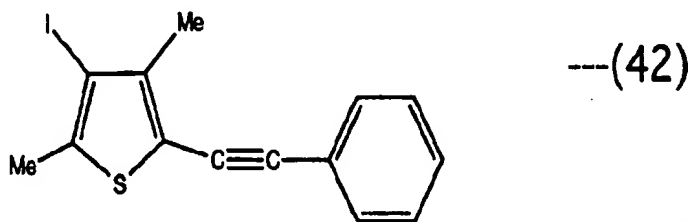
【0118】(実施例8)

1, 2-ビス(3-(2, 4-ジメチル-5-(2-フェニルエチニル)チエニル))-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造 a) 2, 4-ジメチル-3-ヨード-5-(2-フェニルエチニル)チオフェンの製造

実施例1-a)に於いてエチニルトリメチルシランの代わりにフェニルアセチレンを用いること以外は同様に行うことによって下記構造式(42)で示されるチオフェン誘導体を得た。

【0119】

【化43】



【0120】分析値:

MS

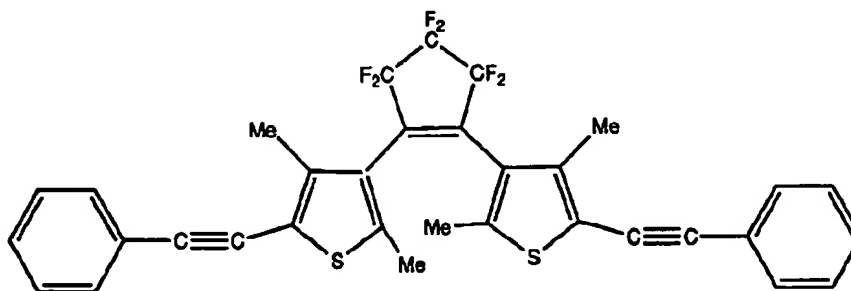
$m/e$  338 ( $\text{M}^+$ )

【0121】b) 1, 2-ビス(3-(2, 4-ジメチル-5-(2-フェニルエチニル)チエニル))-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

a) で得られたチオフェン誘導体を用いて実施例1-b) および1-c) で行ったのと同様の操作を行うことによって下記構造式(43)で示されるジアリールエテン系化合物を得た。

【0122】

【化44】



【0123】

分析値:

1)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 中)

$\delta$ (ppm)	2.20 (s 6H)	2.32 (s 6H)
	7.28~7.82 (m 10H)	

2) MS

$m/e$  596 ( $\text{M}^+$ )

【0124】(実施例9)

1, 2-ビス(3-(2-メチル-6-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)ベンゾチエニル))-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

a) 3-ブロモ-2-メチル-6-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)ベンゾチオフェンの製造

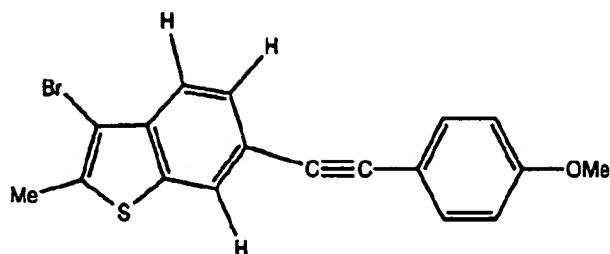
実施例1-a)に於いて3, 5-ジヨード-2, 4-ジ

メチルチオフェンの代わりに3-ブロモ-6-ヨード-2-メチルベンゾチオフェンを用い、エチニル、リメチルシランの代わりに4-メトキシフェニルアセチレンを用いること以外は同様に行うことによって、下記構造式(44)で示されるベンゾチオフェン誘導体6.93g (収率68.7%)を得た。

【0125】

【化45】





—(44)

【0126】

分析値：

1)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 中)

$\delta$  (ppm) 2.50 (s, 3H) 3.84 (s, 3H)  
6.50~8.00 (m, 7H)

2) MS

m/e 357 ( $\text{M}^+$ )

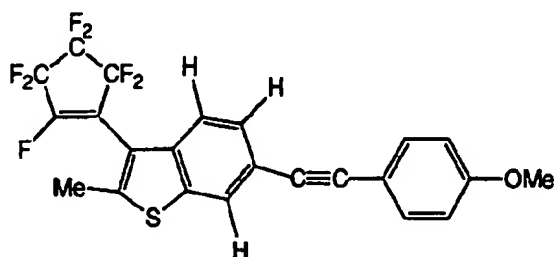
【0127】b) 1-(3-(2-メチル-6-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)ベンゾチエニル)-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテンの製造

実施例1-b)に於いて2,4-ジメチル-3-ヨード-5-(2-トリメチルシリルエチニル)チオフェンの代わりに実施例9-a)で得られた3-ブロモ-(2-

メチル-6-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)ベンゾチオフェンを用いること以外は、同様の操作を行うことによって、下記構造式(45)で示されるモノアリールエテン系化合物2.56g(収率88.2%)を得た。

【0128】

【化46】



—(45)

【0129】分析値：

MS

m/e 470 ( $\text{M}^+$ )

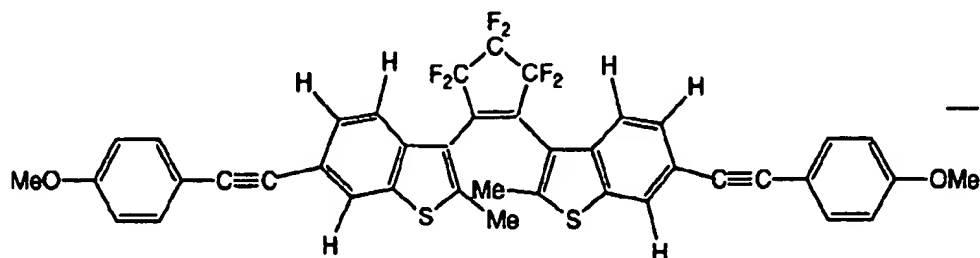
【0130】c) 1,2-ビス(3-(2-メチル-6-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)ベンゾチエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

実施例1-c)に於いて3-ブロモ-1,2-ジメチル-5-メトキシインドールの代わりに実施例9-a)で得られた3-ブロモ-(2-メチル-6-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)ベンゾチオフェンを用

い、1-(3-(2,4-ジメチル-5-(2-トリメチルシリルエチニル)チエニル)-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテンの代わりに実施例9-b)で得られた1-(3-(2-メチル-6-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)ベンゾチエニル)-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテンを用いる以外は同様の操作を行うことによって、下記構造式(46)で示されるジアリールエテン系化合物1.36g(収率76.6%)を得た。

【0131】

【化47】



—(46)

【0132】

分析値：

1)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 中)

$\delta$  (ppm) 2. 21 2. 47 (立体異性体 s 3H)  
3. 63 (s 3H)  
6. 70~7. 65 (m 7H)

2) MS

m/e 470 ( $M^+$ )

【0133】(実施例10)

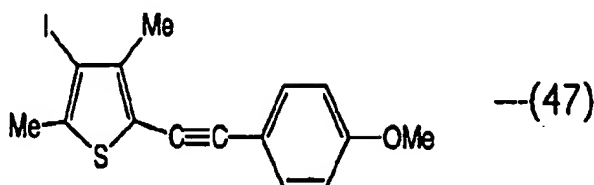
1-(3-(2-メチル-6-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)ベンゾチエニル))-2-(3-(2,4-ジメチル-5-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)チエニル))-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

a) 2,4-ジメチル-3-ヨード-5-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)チオフェンの製造

実施例1-a)に於いてエチニルトリメチルシランの代わりに4-メトキシフェニルアセチレンを用いること以外は同様に行うことによって下記構造式(47)で示されるチオフェン誘導体5.23g(収率60.2%)を得た。

【0134】

【化48】



【0135】

分析値:

1)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 中)

$\delta$  (ppm) 2. 37 (s 3H) 2. 45 (s 3H)  
6. 87 7. 00 7. 45 7. 60 (dd 4H)

2) MS

m/e 368 ( $M^+$ )

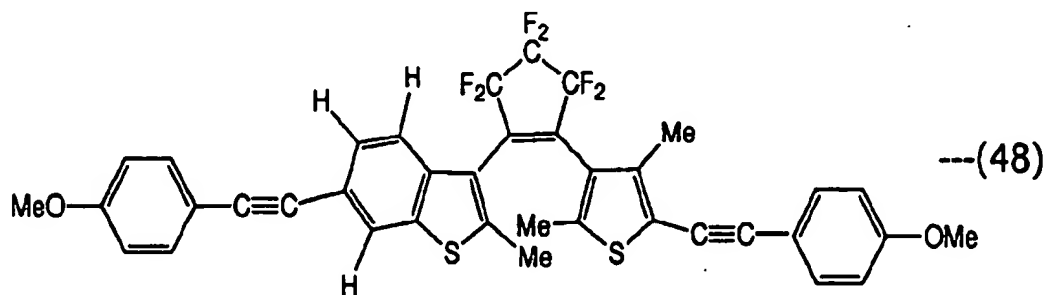
【0136】b) 1-(3-(2-メチル-6-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)ベンゾチエニル))-2-(3-(2,4-ジメチル-5-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)チエニル))-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

実施例1-c)に於いて3-ブロモ-1,2-ジメチル-5-メトキシインドールの代わりに実施例10-a)で得られた2,4-ジメチル-3-ヨード-5-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)チオフェンを用い、1-(3-(2,4-ジメチル-5-(2-トリメ

チルシリルエチニル)チエニル))-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテンの代わりに実施例9-b)で得られた1-(3-(2-メチル-6-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)ベンゾチエニル))-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテンを用いる以外は同様の操作を行うことによって、下記構造式(48)で示されるジアリールエテン系化合物1.87g(収率81.2%)を得た。

【0137】

【化49】



【0138】

分析値:

1)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 中)

$\delta$  (ppm) 1. 97 2. 24 2. 26 2. 40 2. 42  
2. 59 (立体異性体 s 9H)  
3. 81 (s 3H)

6. 78~7. 63 (m 11H)

2) MS

m/e 692 (M<sup>+</sup>)

【0139】(実施例11)

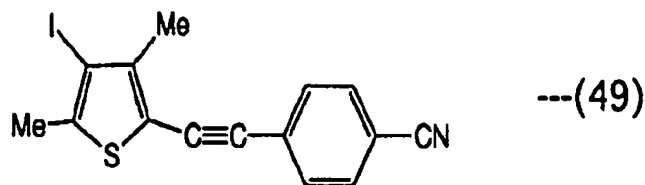
1-(3-(2-メチル-6-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)ベンゾチエニル))-2-(3-(2,4-ジメチル-5-(2-(4-シアノフェニル)エチニル)チエニル))-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

a) 2,4-ジメチル-3-ヨード-5-(2-(4-シアノフェニル)エチニル)チオフェンの製造

実施例1-a)に於いてエチニルトリメチルシランの代わりに4-シアノフェニルアセチレンを用いること以外は同様に行うことによって下記構造式(49)で示されるチオフェン誘導体4.06g(収率75.2%)を得た。

【0140】

【化50】



【0141】

分析値:

1) <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub> 中 60MHz)

δ (ppm) 2.38 (s 3H) 2.46 (s 3H)  
7.60 (s 4H)

2) MS

m/e 368 (M<sup>+</sup>)

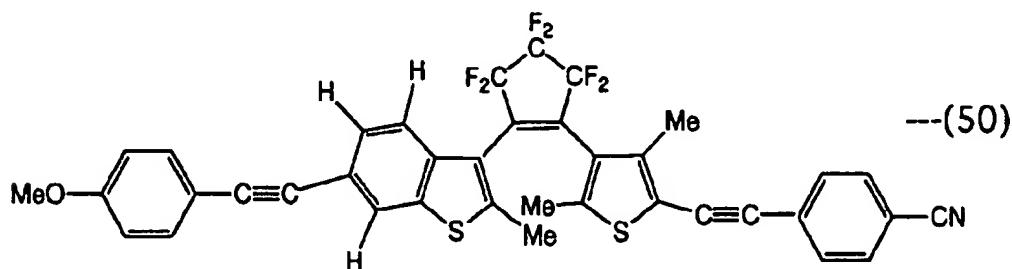
【0142】b) 1-(3-(2-メチル-6-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)ベンゾチエニル))-2-(3-(2,4-ジメチル-5-(2-(4-シアノフェニル)エチニル)チエニル))-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

実施例1-c)に於いて3-ブロモ-1,2-ジメチル-5-メトキシインドールの代わりに実施例11-a)で得られた2,4-ジメチル-3-ヨード-5-(2-(4-シアノフェニル)エチニル)チオフェンを用い、1-(3-(2,4-ジメチル-5-(2-トリメチル

シリルエチニル)チエニル))-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテンの代わりに実施例9-b)で得られた1-(3-(2-メチル-6-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)ベンゾチエニル))-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテンを用いる以外は同様の操作を行うことによって、下記構造式(50)で示されるジアリールエテン系化合物2.01g(収率71.0%)を得た。

【0143】

【化51】



【0144】

分析値:

1) <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub> 中)

δ (ppm) 2.00 2.17 2.26 2.34 2.40  
2.45 (立体異性体 s 9H)

3. 81 (s 3H)  
6. 69~7. 67 (m 11H)

2) MS  
m/e 692 (M<sup>+</sup>)  
3) I. R  
ν (cm<sup>-1</sup>) 2228 (CN)

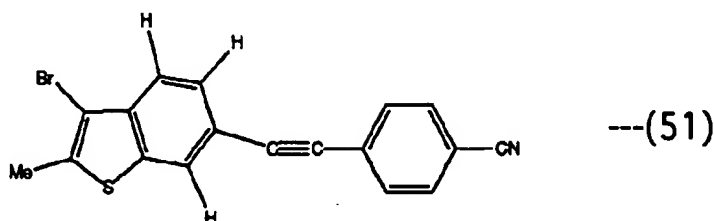
【0145】(実施例12)

1-(3-(2-メチル-6-(2-(4-シアノフェニル)エチニル)ベンゾチエニル))-2-(3-(2,4-ジメチル-5-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)チエニル))-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

a) 3-ブロモ-(2-メチル-6-(2-(4-シアノフェニル)エチニル)ベンゾチオフェン)の製造  
実施例1-a)に於いて3,5-ジヨード-2,4-ジ

メチルチオフェンの代わりに3-ブロモ-6-ヨード-2-メチルベンゾチオフェンを用い、エチニルトリメチルシランの代わりに4-シアノフェニルアセチレンを用いること以外は同様に行うことによって下記構造式(51)で示されるチオフェン誘導体3.54g(収率57.5%)を得た。

【0146】  
【化52】



【0147】

分析値:

1) <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 中)  
δ (ppm) 2.47 (s 3H) 2.45 (s 3H)  
6.98~7.90 (m 7H)

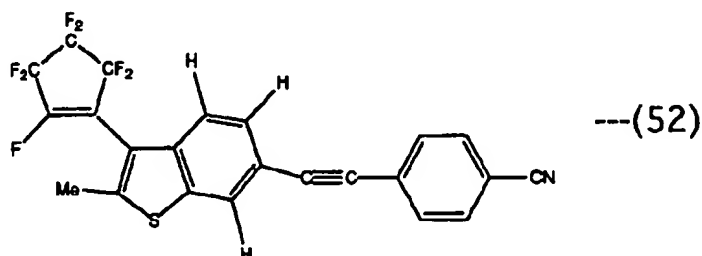
2) MS  
m/e 352 (M<sup>+</sup>)

【0148】b) 1-(3-(2-メチル-6-(2-(4-シアノフェニル)エチニル)ベンゾチエニル))-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテンの製造

実施例1-b)に於いて2,4-ジメチル-3-ヨード-5-(2-トリメチルシリルエチニル)チオフェンの代わりに実施例12-a)で得られた3-ブロモ-(2

-メチル-6-(2-(4-シアノフェニル)エチニル)ベンゾチオフェンを用いて同様の操作を行うことによって下記構造式(52)で示されるモノアリールエテン系化合物1.87g(収率81.2%)を得た。

【0149】  
【化53】



【0150】分析値:  
MS  
m/e 465 (M<sup>+</sup>)

【0151】c) 1-(3-(2-メチル-6-(2-(4-シアノフェニル)エチニル)ベンゾチエニル))-2-(3-(2,4-ジメチル-5-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)チエニル))-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテ

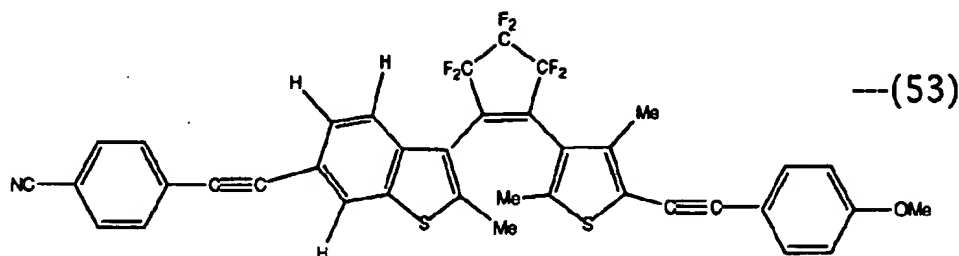
ンの製造  
実施例1-c)に於いて3-ブロモ-1,2-ジメチル-5-メトキシインドールの代わりに実施例10-a)で得られた2,4-ジメチル-3-ヨード-5-(2-(4-メトキシフェニル)エチニル)チオフェンを用い、1-(3-(2,4-ジメチル-5-(2-トリメチルシリルエチニル)チエニル))-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテンの代わりに

実施例 12-b) で得られた 1-(3-(2-メチル-6-(2-(4-シアノフェニル)エチニル)ベンゾチエニル))-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテンを用いる以外は同様の操作を行うこ

とによって、下記構造式 (53) で示されるジアリールエテン系化合物 1.02 g (収率 68.1%) を得た。

【0152】

【化 54】



---(53)

【0153】

分析値：

1)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 中)

$\delta$  (ppm) 1.97 2.14 2.17 2.26 2.41  
2.42 (立体異性体 s 9H)  
3.63 3.64 (立体異性体 s 3H)  
6.60~7.92 (m 11H)

2) MS

m/e 687 ( $\text{M}^+$ )

3) I. R

$\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2227 (CN)

【0154】(実施例 13)

1-(3-(2-メチル-6-(2-(4-シアノフェニル)エチニル)ベンゾチエニル))-2-(3-(2,4-ジメチル-5-(2-(4-シアノフェニル)エチニル)チエニル))-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

実施例 1-c) に於いて 3-ブロモ-1,2-ジメチル-5-メトキシインドールの代わりに実施例 11-a) で得られた 2,4-ジメチル-3-ヨード-5-(2-(4-シアノフェニル)エチニル)チオフェンを用い、1-(3-(2,4-ジメチル-5-(2-トリメチル

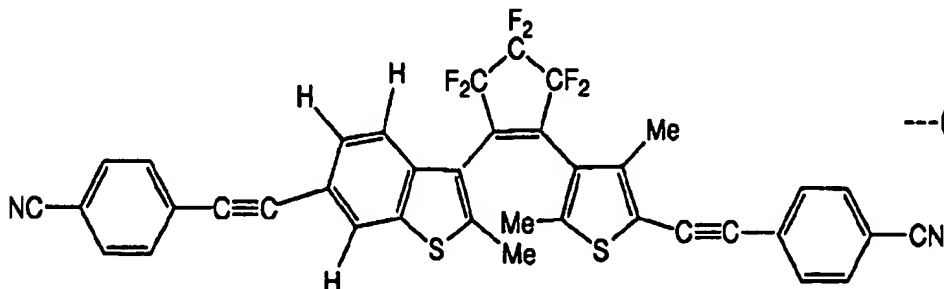
シリルエチニル)チエニル))-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテンの代わりに実施例 12-b) で得られた 1-(3-(2-メチル-6-(2-(4-シアノフェニル)エチニル)ベンゾチエニル))-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテンを用いる以外は同様の操作を行うことによ

って、下記構造式 (54) で示されるジアリールエテン

系化合物 1.25 g (収率 63.5%) を得た。

【0155】

【化 55】



---(54)

【0156】

分析値：

1)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 中)

$\delta$  (ppm) 2.17 2.18 2.28 2.34 2.42  
2.40 (立体異性体 s 9H)  
7.26~7.96 (m 11H)

2) MS

m/e 682 ( $\text{M}^+$ )

3) I. R  
 $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 2228 (CN)

【0157】(実施例14)

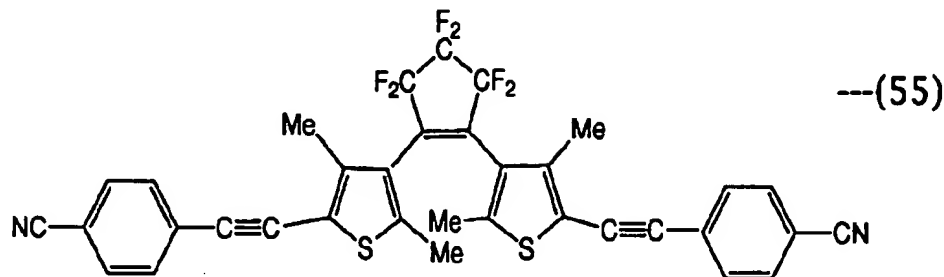
1, 2-ビス(3-(2, 4-ジメチル-5-(2-(4-シアノフェニル)エチニル)チエニル))-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

実施例11-a)で得られた2, 4-ジメチル-3-ヨード-5-(2-(4-シアノフェニル)エチニル)チ

オフェンを用いて実施例1-b)及び1-c)と同様の操作を行うことによって下記構造式(55)で示されるジアリールエテン系化合物1. 25g(収率63.5%)を得た。

【0158】

【化56】



【0159】

分析値:

1) <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 中 60MHz)

$\delta$  (ppm)

2.20 (s 3H) 2.38 (s 3H)

7.60 (s 4H)

2) MS

m/e 646 (M<sup>+</sup>)

3) I. R

$\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 2227 (CN)

【0160】試験例1(吸収スペクトルの測定)

実施例1で得られた化合物をベンゼンに2.63×10<sup>-5</sup>mol/lになるように溶解して得た溶液を1cm×1cm×4cmの石英ガラスセルに入れた。これにガラスフィルターを装着した100W超高压水銀灯を用いて攪拌しながら365nmの光を30分間照射し、溶液を着色させた後、この光定常状態に於ける溶液の吸収スペクトルを測定した。次に、上記水銀灯のガラスフィルターを紫外光カットフィルターに換装して、500nm以上の光を30分間照射し溶液を着色させた後、再度、吸収スペクトルを測定した。

【0161】実施例1の化合物について、着色体、およ

び消色体の吸収スペクトルを図1に示す。図1から分かる通り、着色状態の吸収スペクトルの吸収極大は642nmであり、吸収端は800nmを越え、吸収極大位置での化合物の吸光度は0.20であり、分子吸光係数は計算により7600という高い値を示した。又、この着色反応は可逆的に行う事ができた。

【0162】次に、実施例2から14の化合物についても同様な測定をした、着色体の吸収極大波長(λ<sub>max</sub>)と、この極大波長に於ける化合物の分子吸光係数(ε<sub>λ<sub>max</sub></sub>)とを表1にあわせて示す。

【0163】

【表1】

		$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\lambda_{\max}}$
実施例 1	化34	642	7600
実施例 2	化37	634	16000
実施例 3	化38	662	21800
実施例 4	化39	683	19900
実施例 5	化40	659	18500
実施例 6	化41	653	20100
実施例 7	化42	684	10400
実施例 8	化44	632	9500
実施例 9	化47	565	21000
実施例 10	化49	595	14400
実施例 11	化51	596	20100
実施例 12	化54	595	20000
実施例 13	化55	597	12400
実施例 14	化56	644	15900

【0164】また、実施例2から14の化合物について着色体、および消色体の吸収スペクトルを図2から14に示す。

【0165】試験例2（高分子フィルム中の繰り返し耐久性）

実施例9で得られた化合物の10mgをポリスチレン100mgと共にキシレン1mlに溶解し、これを3cm×3cm角のガラス板上にスピンコーティング法により塗布した。

【0166】このフィルムに、ガラス干渉フィルターを装着した100mW水銀灯により365nm光を飽和着色するまで10分間照射した後565nmにおける吸光度を測定した。

【0167】次に、上記水銀灯のガラスフィルターを紫外光カットフィルターに換装して、500nm以上の可視光を3分間照射し消色させた後、565nmにおける吸光度を測定した。

【0168】この365nm光、可視光の交互照射による着消色を1サイクルとして、繰り返し耐久試験を行った結果を図15に示す。図15に示す様に、200回着消色を繰り返しても初期吸光度0.201に対し0.180と90%着色し良好な繰り返し特性を有していた。

【0169】試験例3（保存耐久性）

繰り返し耐久性で使用したものと同様にして作製した実施例9で得られた化合物の着色状態、消色状態のフィルムの、565nmにおける吸光度の80℃、65%RHにおける経日変化を図16に示す。

【0170】図16に示す様に、30日間経過しても初期吸光度0.201に対し0.181と90%着色状態を保持し良好な保存耐久性を有していた。

【0171】この様に、エチニル基の導入により、着色体の吸収極大波長は長波長化し、化合物の分子吸光係数を増大させることができ、発振波長680nm、半導体

レーザー感受性が付与され、繰り返し耐久性、保存耐久性に優れた光記録材料、複写材料、調光材料、超解像用マスクング用材料、光変調素子材料等の可逆型光学材料に好適なジアリールエテン系化合物が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた化合物の、ベンゼン溶液中での光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図である。

【図2】実施例2で得られた化合物の、ベンゼン溶液中での光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図である。

【図3】実施例3で得られた化合物の、ベンゼン溶液中での光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図である。

【図4】実施例4で得られた化合物の、ベンゼン溶液中での光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図である。

【図5】実施例5で得られた化合物の、ベンゼン溶液中での光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図である。

【図6】実施例6で得られた化合物の、ベンゼン溶液中での光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図である。

【図7】実施例7で得られた化合物の、ベンゼン溶液中での光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図である。

【図8】実施例8で得られた化合物の、ベンゼン溶液中での光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図である。

【図9】実施例9で得られた化合物の、ベンゼン溶液中での光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図である。

【図10】実施例10で得られた化合物の、ベンゼン溶

液中での光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図である。

【図 1 1】実施例 1 1 で得られた化合物の、ベンゼン溶液中での光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図である。

【図 1 2】実施例 1 2 で得られた化合物の、ベンゼン溶液中での光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図である。

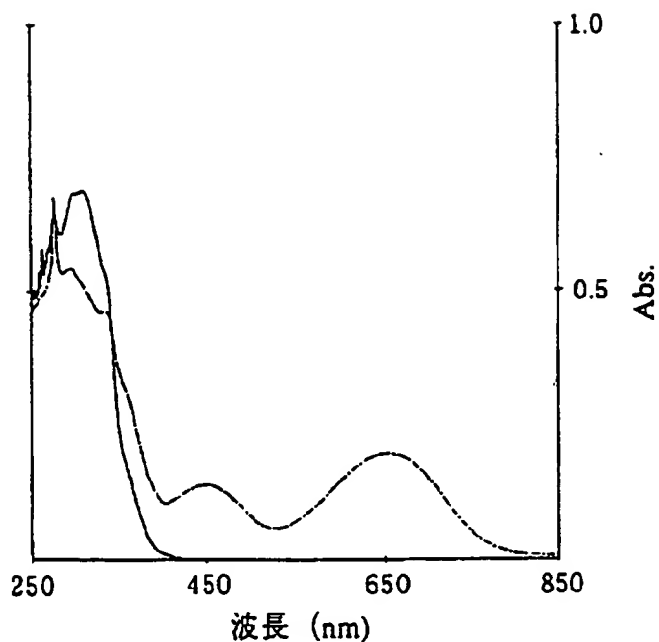
【図 1 3】実施例 1 3 で得られた化合物の、ベンゼン溶液中での光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図である。

【図 1 4】実施例 1 4 で得られた化合物の、ベンゼン溶液中での光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図である。

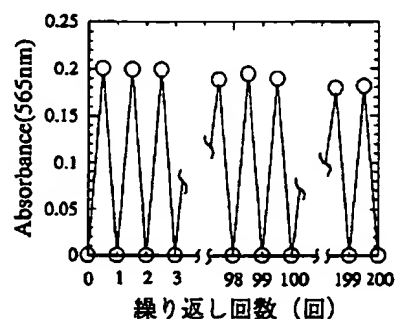
【図 1 5】実施例 9 で得られた化合物の高分子フィルム中の 365 nm 光、可視光交互照射に伴う 565 nm における吸光度変化を示した図である。

【図 1 6】実施例 9 で得られた化合物を繰り返し耐久性で使用したものと同様にして作製した着色状態、消色状態のフィルムの 565 nm における吸光度の 80℃、65%RH における経日変化を示した図である。

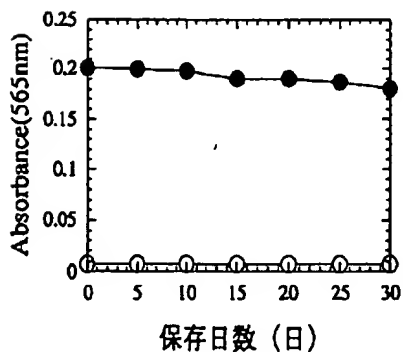
【図 1】



【図 1 5】

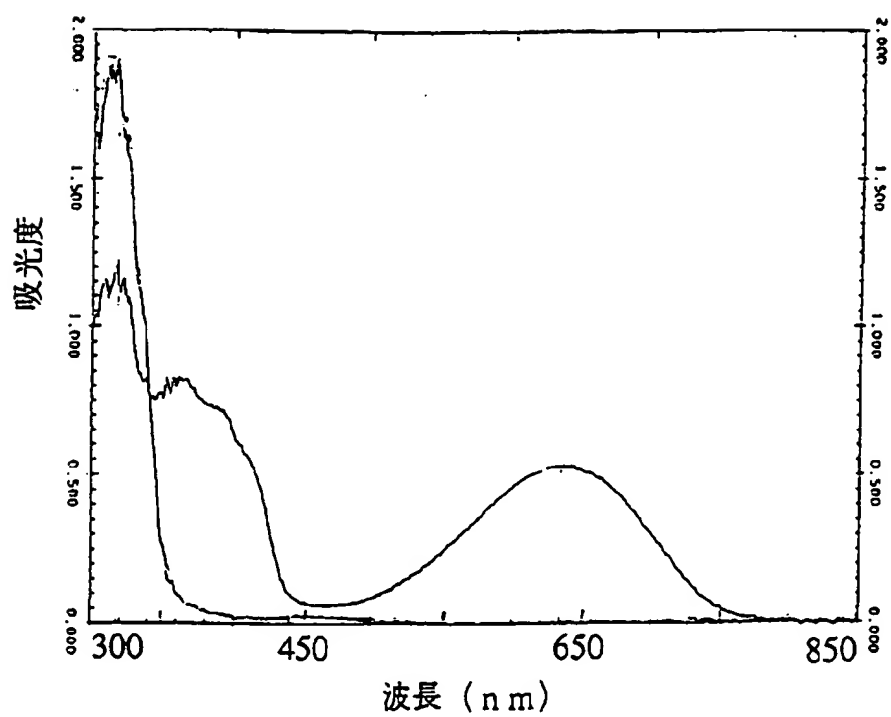


【図 1 6】

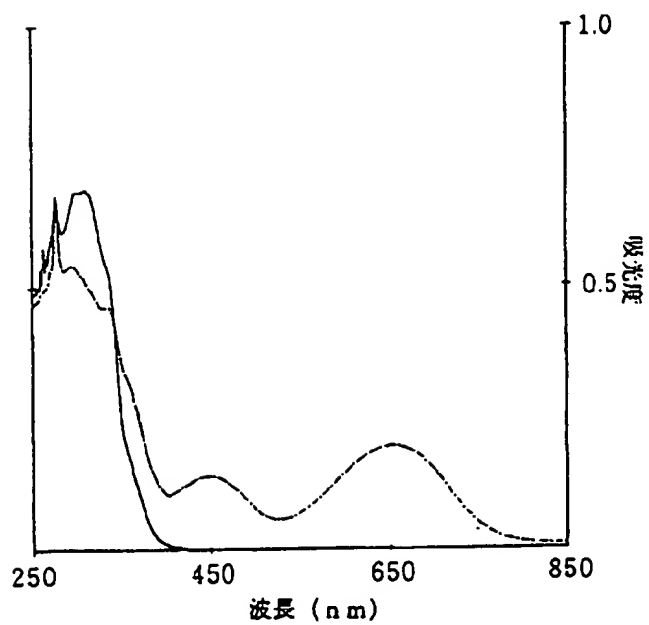




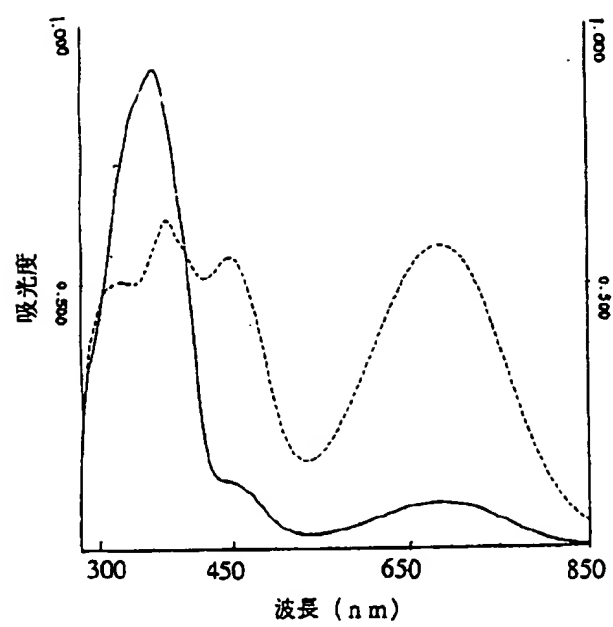
【图2】



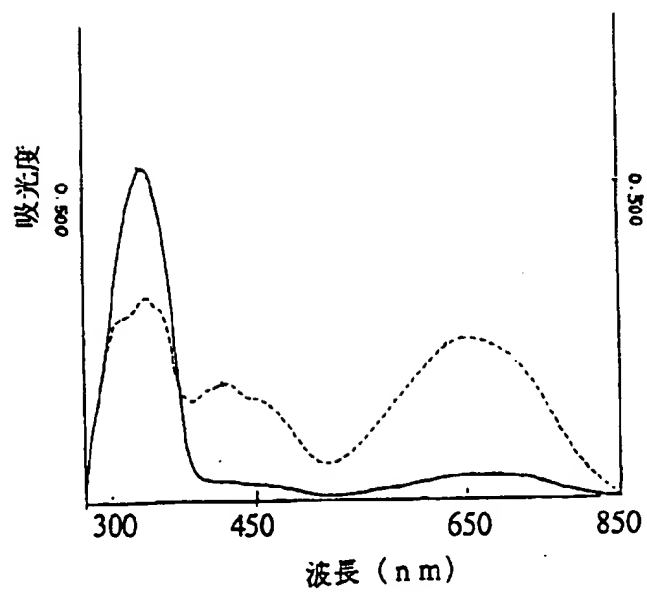
【图3】



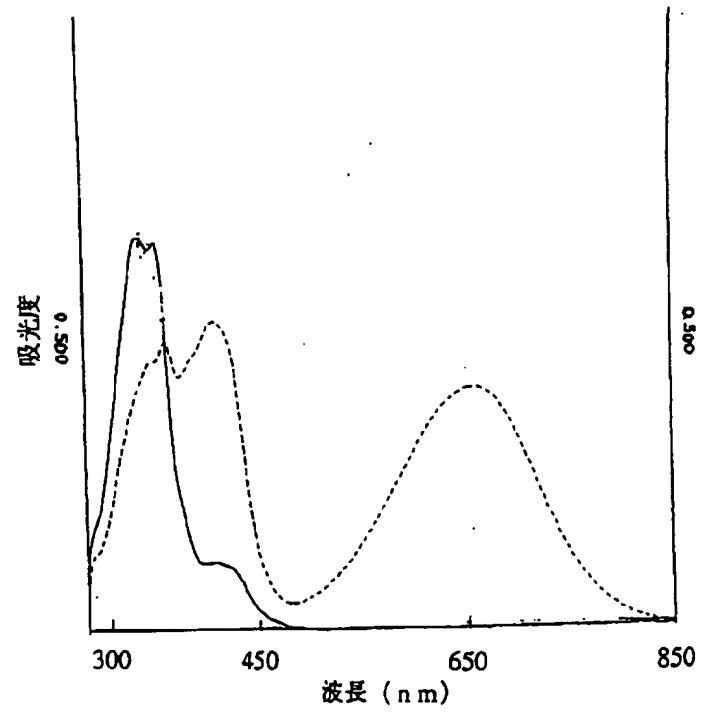
【图 4】



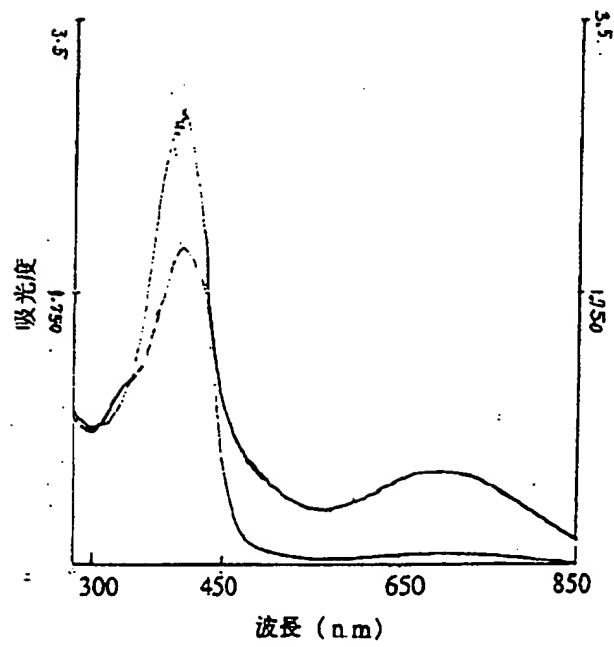
【图 5】



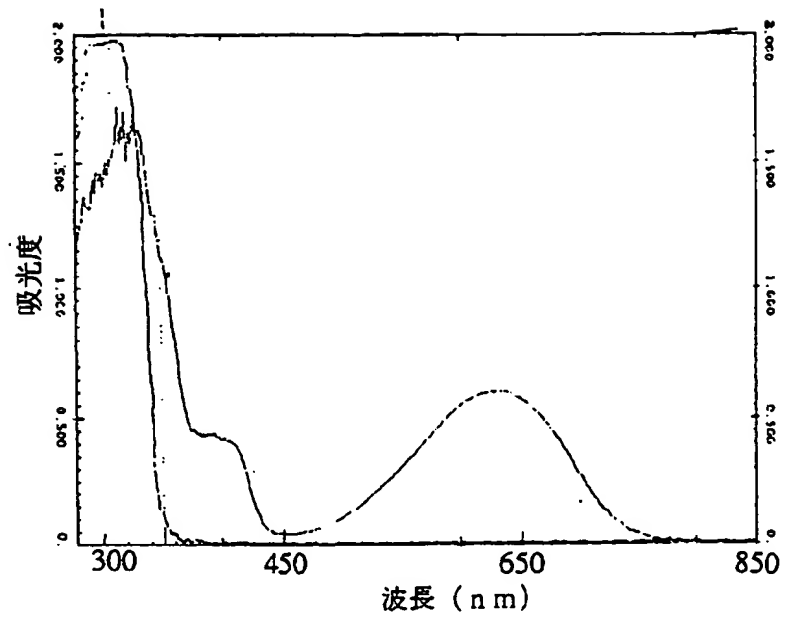
【图6】



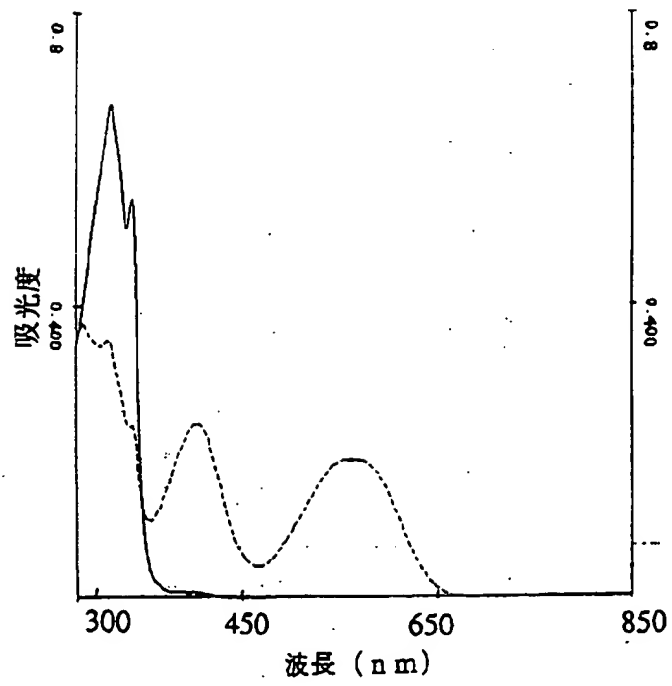
【图7】



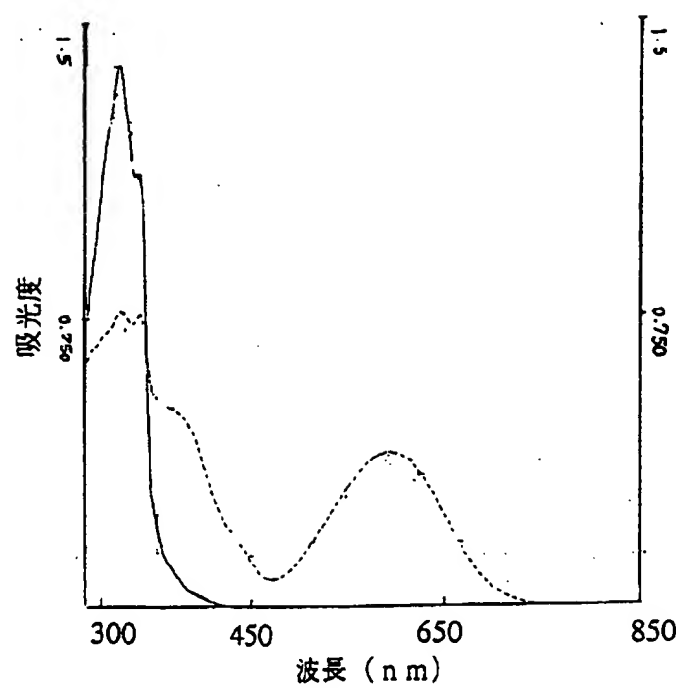
【图8】



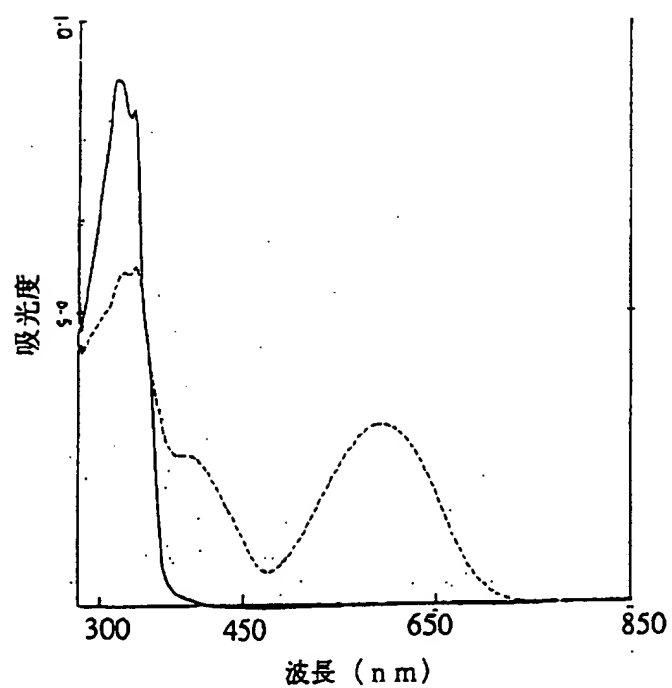
【图9】



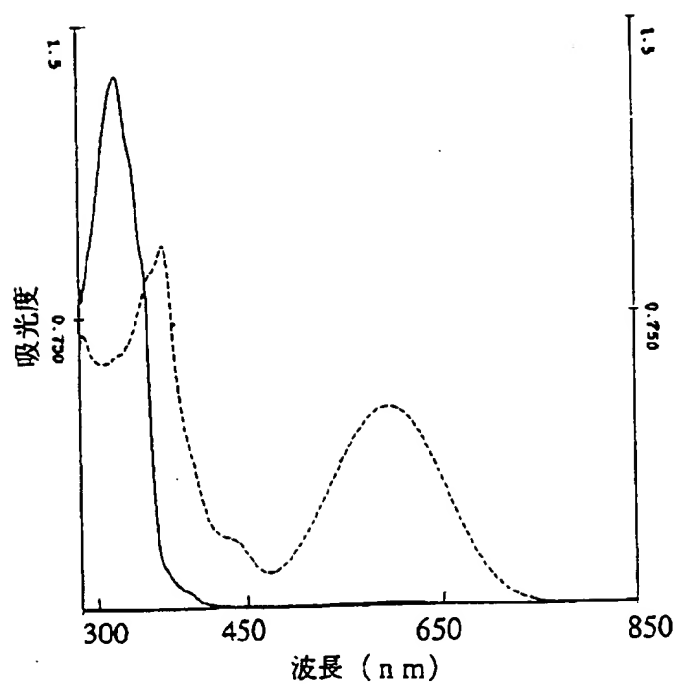
【图 10】



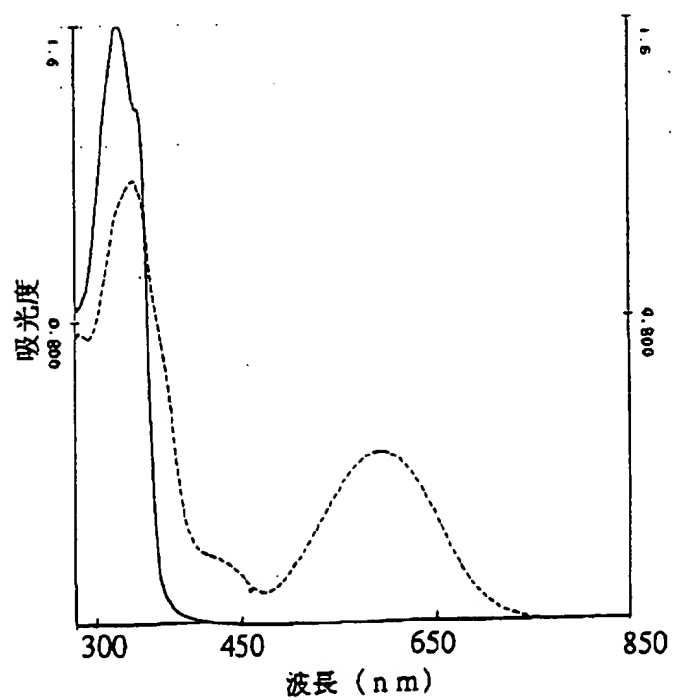
【图 11】



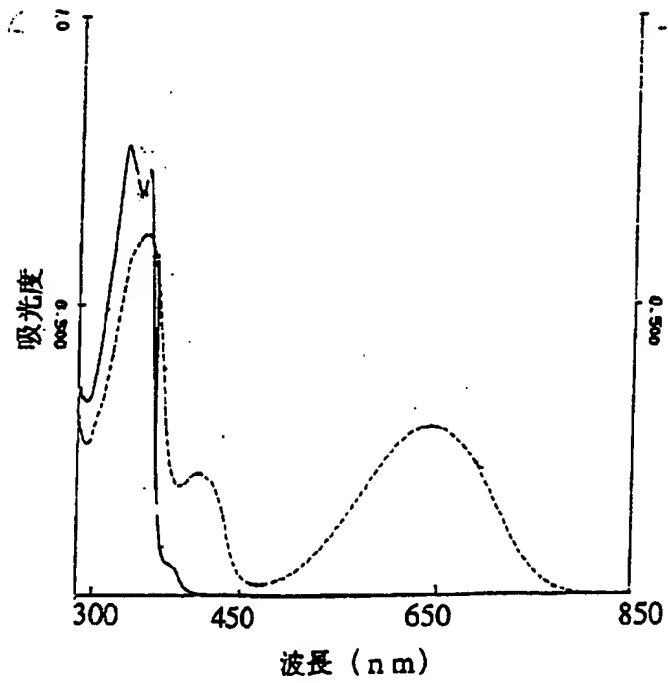
【图 1 2】



【图 1 3】



【図14】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 C 1/73

識別記号

5 0 3

庁内整理番号

F I

G 0 3 C 1/73

技術表示箇所

5 0 3